

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

INFLUENCIA ANTIOXIDANTE DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DA *MORINGA OLEIFERA* LAM EM DIFERENTES PERCENTUAIS NO BIODIESEL DE SOJA

AUTORES:

Lívia Caroline Tavares de Andrade¹, Victor Barbosa Lemos Cabral², Fernanda Rocha Morais França³, André Luis Dantas Ramos⁴, Gabriel Francisco da Silva⁵

INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH-45 ANP, liviacaroline1987@yahoo.com.br, ¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, ² Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe, ³ Departamento de Engenharia Química, Unidade, Universidade Federal da Bahia, ⁴ Núcleo de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Sergipe, ⁵ Núcleo de Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal de Sergipe.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

INFLUENCIA ANTIOXIDANTE DO BIODIESEL PRODUZIDO A PARTIR DA MORINGA OLEIFERA LAM EM DIFERENTES PERCENTUAIS NO BIODIESEL DE SOJA

Abstract

The oxidative processes in the biodiesel occur due to high temperatures and the presence of unsaturated fatty acids. The present work parameters indicative of the antioxidant effect of biodiesel produced from Moringa oleifera Lam in different percentages in soybean biodiesel, since it is from this that are produced 81% of biodiesel in Brazil. The samples were characterized by oxidative study, using the Rancimat method. The soybean biodiesel samples were spiked with Moringa antioxidant at concentrations of 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 and 5000 ppm. The results obtained from the Rancimat showed that the oxidative stability of soybean biodiesel time exceeded the limit established by ANP (min 6 hours) from 500 ppm presenting time of 6.88 hours and revealed that the greater the concentration of antioxidant used, the greater the oxidative stability. Samples with higher amount of antioxidant showed oxidative stability well above the levels permitted by law, these being 3000, 4000 and 5000 ppm, which together have the same stability time 9.76, 12.01 and 16.59 hours, respectively. From the results obtained, there was biodiesel Moringa oleifera Lam efficiency as a natural antioxidant in soybean biodiesel, showing the ability to increase the oxidative stability of biodiesels low stability.

Introdução

O biodiesel é um combustível já inserido na matriz energética brasileira, com incorporação de 7% ao diesel do petróleo. Uma atenção recente tem sido focada para os efeitos da oxidação causados pelo contato do biodiesel com o ar ambiente (autooxidação), reduzindo sua qualidade durante o armazenamento. Nesse sentido, torna-se um desafio a produção de biodiesel de qualidade a partir do óleo de soja e girassol e de suas misturas com combustíveis destilados do petróleo durante o longo período de estocagem.

Assim, alguns dos problemas encontrados nas indústrias produtoras de biodiesel estão relacionados à estabilidade do biocombustível durante o seu armazenamento. Isto ocorre devido a vários fatores, tais como oxidação e crescimento microbológico, com consequente aumento de biomassa, material particulado e absorção de água no meio. Estudos estão sendo feitos utilizando aditivos e biocidas artificiais, os quais podem acarretar outros problemas como corrosão e aumento de poluentes nos gases de combustão. Com isso, surge o interesse na aplicação de um aditivo que possa ter multiefeito: sendo ao mesmo tempo lubrificante, antioxidante, anticorrosivo e biocida, sem alterar as características do biodiesel (SANTOS *et al.*, 2012).

Alterações da qualidade do biodiesel, tais como modificação da sua acidez, corrosividade e a formação de produtos indesejáveis (como polímeros e depósitos) foram observadas por Bondioli *et al.* (2003) ao longo do tempo de estocagem. Portanto, a estabilidade torna-se um parâmetro importante que deve ser, também, controlado.

O biodiesel produzido a partir do óleo de soja possui uma baixa estabilidade à oxidação, assim como o do óleo de girassol. A determinação da estabilidade oxidativa em laboratório baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher (1974). A Agência Nacional de

Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), em sua Resolução nº 14 de 2012, estabelece um limite mínimo de estabilidade à oxidação de 6 horas (ANP, 2013).

Segundo Sousa *et al.* (2014), atualmente estudos estão sendo realizados para aplicação de aditivos antioxidantes oriundos de fontes renováveis, adequados ao cenário ambiental atual e que tenham baixo valor agregado, uma vez que no Brasil se gasta, hoje em dia, milhões de dólares por ano neste setor, investindo em aditivos sintéticos.

A *Moringa oleifera* Lam é uma planta originária do nordeste indiano que, por ser amplamente utilizada em diversas áreas como na medicina, na agricultura, na alimentação e nas indústrias produtoras de cosméticos, tornou-se natural o seu plantio em diversos países. Além disso, a moringa possui um óleo de ótima qualidade, que além de servir para a produção de biodiesel, possui uma excelente estabilidade à oxidação, ultrapassando o limite mínimo estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), chegando a atingir 93 horas de estabilidade (PEREIRA, 2011).

Esta pesquisa tem como objetivo produzir um antioxidante de baixo custo proveniente da *Moringa oleifera* Lam, para ser utilizado como aditivo antioxidante natural no biodiesel de soja para aumentar sua estabilidade oxidativa.

Metodologia

Conforme a metodologia utilizada por Pereira (2010), o processo para obtenção do biodiesel da moringa (antioxidante), foi realizado pela rota de transesterificação *in situ*, por ser um biodiesel, utilizando-se álcool etílico, com proporção sementes/álcool (1:161 m/v), em mistura com um catalisador básico (NaOH), juntamente com o pó das sementes da moringa com casca. Para esclarecimento destas etapas o diagrama de blocos é apresentado na Figura 1.

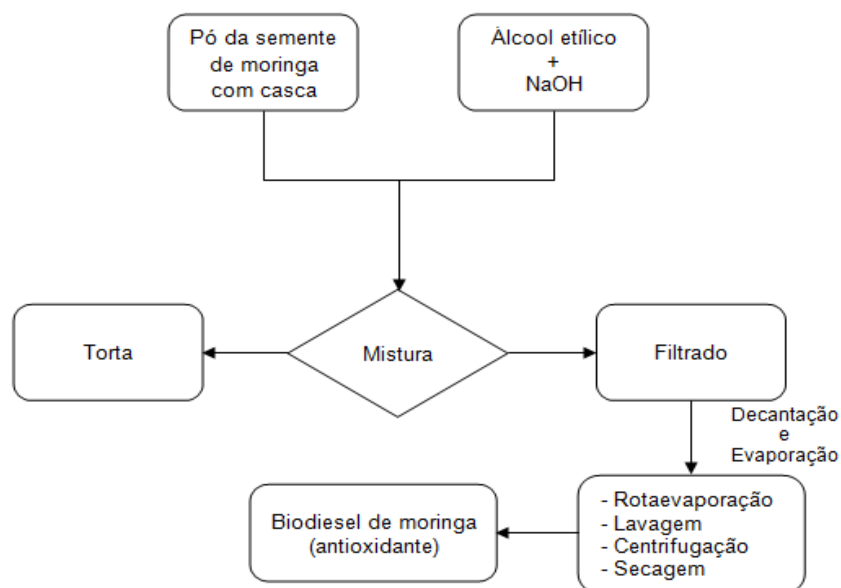


Figura 1 - Diagrama do processo produtivo do biodiesel de moringa

A partir do diagrama apresentado, torna-se relevante a abordagem das etapas para obtenção do composto. Para a solução, foram adicionados 200 g do pó das sementes com casca e 6 % do catalisador básico. É importante salientar que a moringa contém um teor de óleo de 35 a 40 % na semente com casca, ou seja, cerca de 70 g de óleo em cada extração.

O processo de mistura da solução de álcool e base foi conduzido em batelada por cerca de trinta minutos e, logo após, o pó das sementes foi adicionado ao misturador que realizou a homogeneização por 2,5 h. Após esta etapa, a mistura foi separada por filtração a vácuo, resultando o filtrado biodiesel de moringa (antioxidante) e a torta. Em seguida, o filtrado permaneceu por 24 horas em um funil de separação para a retirada do glicerol.

Ainda com álcool, o filtrado foi colocado em rotaevaporador com temperatura igual a 45°C, para que este fosse totalmente recuperado. O processo de lavagem ocorreu livre de álcool, com água destilada na temperatura de 90°C e logo após esta etapa passou por um processo de centrifugação para eliminar sais e impurezas. Então, foi realizada a secagem em estufa a 100°C para eliminar a umidade residual.

Dentre os parâmetros físico-químicos foram realizadas análises conforme os métodos de determinação especificados na Tabela 1.

Tabela 1 - Normas técnicas para caracterização do biodiesel

Características	Resolução ANP
Densidade a 20°C	ASTM D4052
Viscosidade Cinemática a 40°C	EN ISO 3104
Índice de Acidez, máx	EN 14104
Ponto de Fulgor, máx	EN 3679
Ésteres	EN 14103

Determinação da densidade relativa

A densidade relativa (d_r) foi determinada por picnometria, que consiste em encher cuidadosamente o picnômetro com água deionizada a 1 atm e a 20°C, e em seguida realizar a pesagem. O picnômetro foi esvaziado, seco e cheio com a amostra. Após essas etapas foi calculada a densidade relativa da amostra, usando a Equação 1.

$$d_r = \frac{m_A}{m_{H_2O}} \quad (1)$$

sendo, m_A a massa da amostra e m_{H_2O} a massa da água.

Determinação da viscosidade cinemática

Com o auxílio de uma pipeta, foi adicionado 10 mL de óleo, sendo esta quantidade suficiente para encher até a metade o bulbo do viscosímetro. Este foi introduzido num banho a 40°C. Por sucção, através de um pipetador, o líquido foi elevado para o bulbo, cuidando para que o mesmo chegasse cerca de 1 cm acima da marca e então o líquido foi escoado livremente, cronometrando o tempo necessário para que o líquido escoasse entre as marcas. Os ensaios foram realizados de acordo com o método D-445 da ASTM em um viscosímetro capilar de vidro. Utilizando a Equação 2 a viscosidade cinemática da amostra foi determinada:

$$v = K \cdot t \quad (2)$$

sendo v a viscosidade cinemática (mm^2/s), K a constante capilar do viscosímetro ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^2$) e t o tempo (s).

Determinação de índice de acidez

Definido como a massa de hidróxido de potássio utilizado para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra, o alto índice de acidez tem influência negativa no que diz respeito ao uso para alimentação humana ou para fins carburantes.

Em um erlenmeyer de 250 mL foram adicionados 25 mL de álcool etílico e 1 mL de fenolftaleína, e em seguida 7,05 g de óleo adicionados à solução. Foi realizada a titulação com hidróxido de sódio 0,107 M até o aparecimento de coloração rósea (a coloração deve persistir por, no mínimo, 30 s). O volume de base gasto para cada amostra foi anotado e calculado o índice de acidez (IA) utilizando a Equação 3.

$$IA = \frac{5,61 \cdot V \cdot N}{m} \quad (3)$$

sendo V o volume gasto de NaOH, N a concentração da solução de NaOH e m a massa da amostra.

Ponto de fulgor

A análise de ponto de fulgor foi realizada para determinar a temperatura mínima na qual é observada a liberação de vapores do líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar.

Para a análise de ponto de fulgor foi utilizado o analisador da marca Pensky Martens modelo HFP 380. Este equipamento realiza a análise de ponto de fulgor em amostras de B0 a B100 e outros produtos de petróleo. Pode-se trabalhar com injetor elétrico ou a gás. Possui faixa de temperatura extensa de 0 a 370°C e em alguns modelos os resultados são armazenados em sua memória, permitindo que o usuário pesquise o histórico a qualquer momento.

Cromatografia gasosa

A análise cromatográfica foi realizada em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa (CG-MS), equipado com injetor *split* da marca SHIMADZU, modelo GC-2010AF, com amostrador automático, controlado por *software*. A coluna capilar utilizada foi a Duranbond – DB-23 (Agilent Technologies) e o gás de arraste o hélio com vazão de 96 mL·min⁻¹ e volume de injeção de 1 µL. A temperatura do detector MS de 230°C.

Após pesar 0,05 g da amostra, no recipiente de análise, com o auxílio de uma balança analítica com precisão de 0,0001 g numa proporção de amostra/solvente de 1:20, foi realizada a caracterização dos perfis de ácidos graxos por comparação do espectro de massa com os padrões existentes na biblioteca do *software* (*Mass Spectral Database* NIST/EPA/NIH).

Para verificar a eficácia do antioxidante foi realizado um estudo da estabilidade oxidativa através do equipamento Rancimat, instalado no LTA/UFS. Os óleos e gorduras são prematuramente envelhecidos pela decomposição oxidativa e os produtos formados por esta decomposição são separados por um fluxo de ar dentro de uma célula de medição abastecida por água deionizada. Uma suspensão foi preparada com cerca de 3 g de cada amostra e 50 mL de água deionizada, aquecidos a 110°C. A condutividade da água deionizada, realizada pelo equipamento Rancimat, deve ser menor ou igual a 5 µS.

Resultados e Discussão

Na Tabela 2 constam os resultados da caracterização do biodiesel da moringa, utilizado como antioxidante. Além disso, constam também os resultados das análises realizadas para o biodiesel de soja e para a mistura soja+antioxidante (blendas).

Tabela 2 - Caracterização físico-química

Características	Biodiesel de moringa (antioxidante)	Biodiesel de soja	Blenda (5000 ppm)	Resolução ANP
Densidade (kg/m ³) a 20°C	870	853	855	850 - 900
Viscosidade Cinemática (mm ² /s) a 40°C	6,43	4,30	5,03	3,0 - 6,0
Índice de acidez (mg/NaOH/g)	0,059	0,051	0,057	0,50 (máx)
Ponto de fulgor, °C	162	184	182	100 (lim)
Ésteres (%)	58	98	90	96,5

Legenda: máx = valor máximo; lim = valor limite

Com os resultados obtidos, fica evidente que o antioxidante apresentou densidade dentro das especificações estabelecidas, podendo ser utilizado também como combustível, sabendo-se que a alta densidade pode dificultar a injeção do combustível, reduzindo o rendimento do motor (SANTOS, 2010). O valor da viscosidade apresentou-se, um pouco acima do intervalo permitido. De acordo com Oliveira *et al.* (2012), este valor é influenciado pelas propriedades do ácido oléico presente em maior quantidade no óleo da moringa, que são promovidas pelas interações intermoleculares como as forças de van der Waals que se acentuam devido à molécula possuir grande massa molar, contribuindo para o aumento da viscosidade. Porém quando utilizado como antioxidante no biodiesel de soja, este ocasionou uma pequena alteração, mas permanecendo dentro do intervalo que a norma estabelece. Este aumento é consistente com a mudança na composição química das blendas.

Os valores obtidos para o índice de acidez estão de acordo com a Norma, o que promove a minimização de reações indesejadas, como a saponificação ocasionada pelo meio básico do catalisador durante a reação de transesterificação. Os valores de ponto de fulgor também estão conforme a especificação permitida. Esta propriedade se torna importante quanto à segurança no manuseio e armazenamento do biodiesel, indicando a temperatura na qual surge a primeira observação de chama, uma vez que combustíveis com baixo ponto de fulgor indicam riscos com explosão, pois são altamente inflamáveis. Para o biodiesel, os valores de ponto de fulgor são consideravelmente mais elevados que os valores encontrados para o diesel mineral. Como as temperaturas se apresentaram acima de 130°C, fica dispensada a análise de álcool nas amostras.

A cromatografia gasosa determinou o percentual de ésteres do biodiesel de moringa (antioxidante), de soja e de suas blendas. Conforme apresentado na Tabela 2, houve a conversão de apenas 58% em ésteres do biodiesel de moringa (antioxidante), não atingindo o valor mínimo estabelecido pela norma, restando em sua composição a presença de triglicerídeos.

Vale ressaltar que as quantidades de antioxidantes utilizadas não alteraram significativamente as características físico-químicas do biodiesel de soja, uma vez que o máximo de aditivo utilizado foi 5000 ppm (v/v) e que a presença destes compostos, devido à sua ação de minimizar a formação de produtos causadores da oxidação, conferem maior proteção às características analisadas.

Avaliação da influência antioxidante do biodiesel de *moringa oleifera* lam

A Figura 2 apresenta o perfil da estabilidade à oxidação do biodiesel de soja. Pode-se observar a baixa estabilidade deste biodiesel $5,35 \pm 0,2$ horas, abaixo do limite estabelecido pela ANP (mínimo de 6 h), indicando a viabilidade de se estudar o uso de um composto aditivo antioxidante para aumentar esta estabilidade. Os valores de tempo de indução oxidativa para o óleo de soja, sem aditivos, está de acordo como resultado encontrado por Cordeiro *et al.*(2013), que relataram 5,2 horas nas mesmas condições de estudo. Esta baixa estabilidade oxidativa do óleo de soja é atribuída à elevada percentagem de ácidos graxos insaturados.

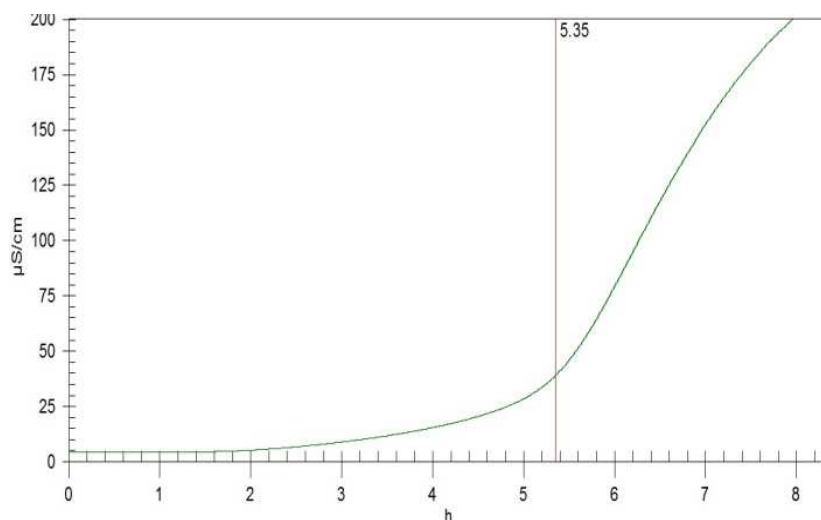


Figura 2 - Estabilidade oxidativa do biodiesel de soja

A Figura 3 apresenta a influência da razão mássica do antioxidante obtido a partir da *Moringa oleifera* na estabilidade oxidativa do biodiesel de soja, constatando-se que quanto maior a concentração de aditivo utilizada, maior a estabilidade o tempo de estabilidade à oxidação do biodiesel ao qual este for adicionado, conforme comprovado em estudo realizado por Taghvaei *et al.* (2014). Mediante a adição da menor concentração de 100 ppm (v/v), a estabilidade saltou para $5,79 \pm 0,05$ horas. Já na maior concentração de 5000 ppm (v/v), a estabilidade saltou para $16,59 \pm 0,02$ horas, superando em mais de 10 horas o limite estabelecido pela ANP.

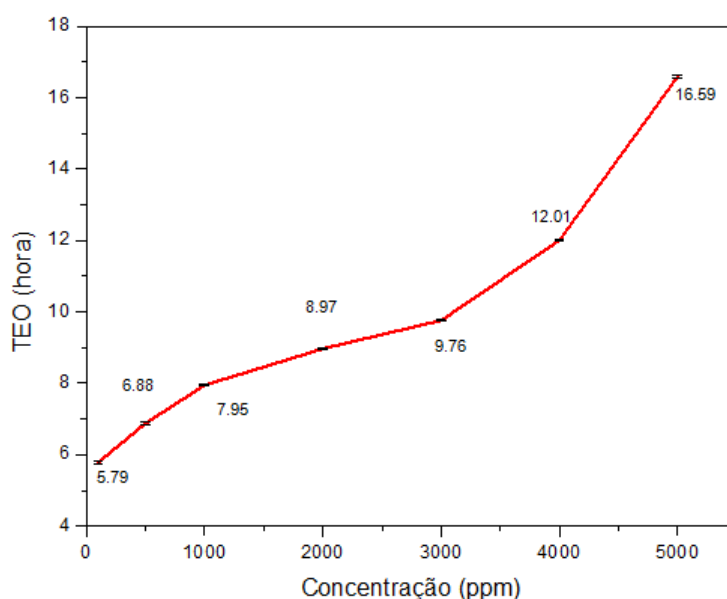


Figura 4 - Variação do tempo de estabilidade oxidativa em função da concentração de antioxidante

Apesar da boa ação do antioxidante, após determinado período de armazenamento, os fatores envolvidos no processo oxidativo, tais como o aumento da viscosidade e dos índices de acidez e a influência da temperatura, contribuem para a degradação do biodiesel, reduzindo o potencial do antioxidante (PULLEN e KHIZER, 2012). Desta forma, a contribuição desta dissertação ao analisar a ação antioxidante do biodiesel de moringa foi identificar a concentração que atingisse o tempo mínimo de estabilidade, bem como a que ultrapassasse as 8 horas, meta futura da ANP. E ainda, verificar a estabilidade de atuação do antioxidante em função do tempo, armazenadas por um período de 90 dias. É importante comentar que o aumento da concentração até 5000 ppm (v/v) ocorreu devido ao interesse de manter o tempo de estabilidade oxidativa durante o período de armazenamento por no mínimo 6 horas.

Conclusões

Com a finalização deste trabalho, observou-se a eficiência do biodiesel de *Moringa oleifera* LAM como antioxidante natural ao biodiesel de soja, no sentido de aumentar a estabilidade oxidativa de biodiesel com baixa estabilidade.

Nas análises do tempo de estabilidade oxidativa via Rancimat, o tempo de indução do biodiesel de soja foi de 5,35 h, permanecendo acima de 6 horas após a adição de 500 ppm do biodiesel de moringa (antioxidante), tendo sido observado o valor de 6,90 h, o que representa um aumento inicial de 29%. Nas maiores concentrações (3000, 4000 e 5000 ppm), houve maiores resistências oxidativas, observados valores de 9,76; 12,01 e 16,59 horas, respectivamente.

Referências Bibliográficas

Normas ABNT

ANP - AGENCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS. ABNT NBR 15531 de 29.09.2013.

BONDIOLI, P.; GASPAROLI, A.; DELLA BELLA, L.; TAGLIABUE, S.; LACOSTE, F.; LAGARDERE, L. Biodiesel Stability Under Commercial Storage Conditions Over one Year. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 105, p. 735-741. 2003.

HADORN, H.; ZURCHER, K. Zurbestimmung der Oxydationsstabilitat Von Olen und Fetten. **Deustsche Ledensmittel Rundschau**, v. 70, n. 2, p. 57-65. 1974.

PEREIRA, D. F. **Potencialidades da Moringa oleifera LAM na Produção de Biodiesel e no Tratamento de Água Produzida na Extração de Petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju-SE, Brasil, 2011.

SANTOS, N. A.; CORDEIRO, A. M. T. M.; DAMASCENO, S. S.; AGUIAR, R. T.; ROSENHAIM, R.; CARVALHO, J. R. F.; SANTOS, I. M. G.; MAIA, A. S.; SOUZA, A. G. Commercial Antioxidants and Thermal Stability Evaluations. **Fuel**, v. 97, p. 638–643. 2012.

SOUZA, L. S.; MOURA, C. V. R.; OLIVEIRA, J. E.; MOURA, E. M. Use of natural antioxidants in soybean biodiesel. **Fuel**, v. 134, p. 420–428. 2014.